

December 20, 2005
204/04006US

Prior Art:

for Publication No.: WO 2004/092256

International Search Report & International Preliminary Examination Report:

DE 197 29 891 A1

This equipment modifies plastic surfaces. It is novel in that a material flowing at constant speed (the medium), is accelerated onto the plastic surface, to improve adhesion to other materials. Also claimed is the corresponding process.

DE 28 44 425 A

Method for the activation of resinous surfaces for a chemical germination with a precious metal so that afterwards a metallisation can be carried out.

Second Examination Report:

DE 197 29 891 A

Abstract please see above.

BEST AVAILABLE COPY

51

Int. Cl. 2:

C 03 C 3/02

C 25 D 5/56

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 44 425 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 44 425

21

Aktenzeichen:

P 28 44 425.9-45

22

Anmeldetag:

12. 10. 78

43

Offenlegungstag:

17. 4. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen

71

Anmelder:

Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Künzig, Herbert, 8750 Aschaffenburg

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DE 28 44 425 A 1

L i c e n t i a
Patent-Verwaltungs-GmbH
6000 Frankfurt/M 70, Theodor-Stern-Kai 1

F 78/12
4.10.1978
Eb/fs

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen für eine chemische Bekeimung mit einem Edelmetall, so daß danach eine Metallisierung vorgenommen werden kann, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- 1.1 die Kunststoffoberfläche wird mechanisch aufgerauht,
- 1.2 der Kunststoff wird in eine Lösung eines Komplexbildners eingetaucht,
- 1.3 der Kunststoff wird anschließend in eine Lösung eines Edelmetallkomplexsalzes eingetaucht, so daß an der Kunststoffoberfläche ein Austausch der im Verfahrens-

- 2 -

030016/0471

ORIGINAL INSPECTED

-2-

schritt 1.2 angelagerten Komplexe gegen Edelmetallkomplexe erfolgt,

1.4 die Edelmetallkomplexe werden zu Metallkeimen reduziert.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,
daß die mechanische Aufrauhung nach dem Verfahrensschritt 1.1 mittels Glaskugelstrahlen erfolgt, bei dem die Glaskugeln einen Durchmesser von etwa 120 bis 250 µm haben.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem ein glasfaserverstärkter Kunststoff verwendet wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß nach Ausführung des Verfahrensschrittes 1.2 der Kunststoff mit einem handelsüblichen Conditioner behandelt wird, um eine Benetzbarkeit der Glasfasern zu erreichen.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden,

dadurch gekennzeichnet,
daß bei dem Verfahrensschritt 1.2 als Komplexbildner Äthylendiamintetraessigsäure oder deren Alkalimetallsalze verwendet werden.

- 3 -

030016/0471

- 3 -

4

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem
der folgenden,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß als Edelmetallkomplexsalzlösung eine
Lösung von Palladiumchlorid und Alkalichlorid
in Salzsäure verwendet wird, wobei anschließend
diese Lösung mit Wasser verdünnt und da-
nach der pH- Wert durch Zugabe von Alkali-
hydroxidlösung auf etwa 5,5 eingestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einen
der folgenden,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
daß der Verfahrensschritt 1.4 durch eine
chemische oder photochemische Reduktion er-
folgt.

D30016/0471

5

-4-

L i c e n t i a
Patent-Verwaltungs-GmbH
6000 Frankfurt/M 70, Theodor-Stern-Kai 1

F 78/12
4.10.1978
Eb/fs

Verfahren zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen

Verfahren zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen für eine chemische Bekeimung mit einem Edelmetall, so daß danach eine Metallisierung vorgenommen werden kann.

Bei der Metallisierung von ABS-Kunststoffen ist es üblich, nach der mechanischen Aufrauhung die Oberfläche mittels eines starken Oxidationsmittels, z.B. heißen SO_3 -Dampfes, zu aktivieren, um eine nachfolgende Edelmetallbekeimung durchführen zu können. Unter ABS-Kunststoffen sind solche aus Acrylnitril-Butadien-Styrol

- 5 -

030016/0471

-5-

bzw. modifizierteⁿ/Plexiglas-Verbindungen zu verstehen. (17)

Auf den Edelmetallkeimen werden danach Metalle, z.B. Kupfer, Nickel, Silber, Gold chemisch abgeschieden. Die vorstehend erläuterten Maßnahmen sind als SAN-Verfahren bezeichnet worden.

Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der SO_3 -Dampf nicht nur sehr giftig sondern auch stark korrosiv ist. Dies bedingt einen erheblichen anlagentechnischen Aufwand, um die Umweltbelastung in Grenzen zu halten und die Gesundheitsgefährdung der die Anlagen bedienenden Personen zu verhindern.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein nichtoxydatives Verfahren zur Aktivierung von Kunststoffoberflächen zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch folgende Verfahrensschritte gelöst:

- 1.1 die Kunststoffoberfläche wird mechanisch aufgeraut
- 1.2 der Kunststoff wird in eine Lösung eines Komplexbildners eingetaucht,
- 1.3 der Kunststoff wird anschließend in eine Lösung eines Edelmetallkomplexsalzes eingetaucht, so daß an der Kunststoffoberfläche ein Austausch der im Verfahrensschritt 1.2 angelagerten Komplexe gegen Edelmetallkomplexe erfolgt,

- 6 -

030016/0471

-6-

1.4 die Edelmetallkomplexe werden zu Metallkeimen
reduziert.

Bei diesem Verfahren werden ausschließlich nicht umweltbelastende Materialien verwendet, die ohne großen apparativen Aufwand zu beherrschen sind. Außerdem sind die eingesetzten Materialien kostengünstig verfügbar, so daß die Aktivierung in besonders wirtschaftlicher Weise ausführbar ist. Bei der Durchführung des Verfahrens entstehen darüberhinaus keine aggressiv gefährlichen Dämpfe.

Die Erfindung wird im folgenden an Hand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert, aus dem sich weitere Merkmale sowie Vorteile ergeben.

Bei einer zweckmäßigen Ausführungsform erfolgt die mechanische Aufrauhung nach dem Verfahrensschritt 1.1) mittels Glaskugelstrahlen, bei dem die Glaskugeln einen Durchmesser von etwa 120 bis 250 µm haben.

Die Glaskugeln werden durch eine Laval-Düse mittels Preßluft auf die Kunststoffoberfläche geschossen. Dabei entsteht eine Mikrorauigkeit, die die Grundlage für die Benetzbarkeit des Kunststoffs und die Haftfähigkeit der Metallisierung darstellt. Die makroskopisch betrachtete Oberfläche trägt die Struktur eines Hammerschlags. Bei dem Einsatz von Glaskugeln entsteht kein merklicher Materialabtrag, da im wesentlichen die Oberfläche nur deformiert wird.

030018/0471

- 7 -

Bei Verwendung eines Kunststoffs mit Glasfaserverstärkung wird bei einer vorteilhaften Ausführungsform nach der Durchführung der Aufrauung mit Glaskugeln der Kunststoff mit einem handelsüblichen Conditioner behandelt, um eine Benetzbarkeit der Glasfasern zu erreichen. Wenn die Benetzbarkeit der Glasfasern vorhanden ist, ergibt sich eine nennenswerte Erhöhung der Haftfestigkeit der chemischen Metallisierung.

Vorzugsweise werden bei dem Verfahrensschritt 1.2) als Komplexbildner Äthylendiamintetraessigsäure oder deren Alkalisalze verwendet. Diese Komplexbildner lassen sich bevorzugt alkalisch lösen, wobei die alkalische Lösung die mechanisch aufgerauhte Oberfläche des Kunststoffs in den hydrophilen Oberflächenzustand überführt. Dieser wiederum gestattet die Anlagerung des Komplexbildners.

Vorteilhafterweise setzt man die alkalische Lösung wie folgt an:

Man löst Alkalihydroxid in Wasser, wobei sich die Lösung erwärmt, und setzt den Komplexbildner zu. Der Komplexbildner bietet dabei den Vorteil, daß die verwendeten Gefäße von der Alkalilauge nicht merklich angegriffen werden. Deshalb kann man preiswerte Kunststoffgefäße einsetzen, die der Lösung ohne weiteres widerstehen. Anschließend wird die Kunststoffoberfläche in die 70°C warme Lösung für ca. 5 Minuten eingetaucht. Es erfolgt bei dieser Behandlung kein merklicher Abtrag an der Kunststoffoberfläche. Danach wird die Kunst-

-8-

stoffoberfläche mit kaltem Wasser gespült.

Vorzugsweise wird als Edelmetallkomplexsalzlösung eine salzsaure Lösung von Palladiumchlorid und Alkalichlorid verwendet, wobei diese Lösung anschließend mit Wasser verdünnt und danach der pH-Wert durch Zugabe von Alkalyhydroxidlösung auf etwa 5,5 eingestellt wird.

Bei der Einstellung des pH-Werts auf etwa 5,5 findet durch Disproportionierung die Bildung von Edelmetallkomplexen statt. Nach dem Eintauchen der nach der oben dargelegten Methode vorbehandelten Kunststoffoberflächen in diese Lösung erfolgt ein Austausch des EDTA-Komplexes gegen den Edelmetallkomplex. Unter EDTA-Komplex sind hierbei die oben erwähnte Äthylendiamintetraessigsäure -Komplexe und/oder deren Salze zu verstehen. Verantwortlich für diese Reaktion ist die Oberflächenaffinität der verschiedenen Komplexe.

Von der Kunststoffoberfläche muß die anhaftende Flüssigkeitsschicht abgespült werden. Dies geschieht vorteilhafterweise in einer alkalischen Lösung, welche das Auswaschen der Edelmetallkomplexe aus den von der Glaskugelbestrahlung erzeugten Kavernen verhindert, da die Edelmetallkomplexe in das Edelmetallhydroxid überführt werden, das voluminös ausflockt. Auf diese Weise wird das Edelmetall-Hydroxid in den Kavernen festgehalten.

Vorzugsweise erfolgt der Verfahrensschritt 1.4) durch eine chemische oder photochemische Reaktion.

- 9 -

030016/0471

Die chemische Reduktion des Edelmetallhydroxids findet vorteilhafterweise in einer alkalischen Formaldehydlösung oder in einer leicht sauren SnCl_2 -Lösung statt. Wenn chemisch reduziert wird, ergeben sich Edelmetallkeime, die in die gesamte Oberfläche eingelagert sind. Auf diese Weise kann man Telefongehäuse oder auch Modeschmuck metallisieren. Will man photochemisch reduzieren, trägt man zweckmäßigerweise eine Suspension eines stark n-dotierten Halbleitermaterials durch Eintauchen auf die Oberfläche auf. Die feinen Halbleiterkristallite sind Elektronenspender bei der Belichtung. Die frei werdenden Elektronen reduzieren das Edelmetallhydroxid zu Metallkeimen. Diese Methode gestattet eine selektive Bekeimung. Die Suspension wird vorteilhafterweise in einer Ammoniumazetatlösung abgespült und das nicht belichtete, nicht reduzierte Edelmetallhydroxid in ein Edelmetallchlorid übergeführt und ausgewaschen, z.B. in fließendem Wasser. Dabei erhält man nur an den belichteten Stellen der Oberfläche eine Edelmetallbekeimung. Danach erfolgt die chemische Metallisierung an denjenigen Stellen, an denen sich die Keime befinden.

Als Edelmetalle können Gold, Iridium, Osmium, Palladium, Platin, Rhodium, Rhutenium oder Silber benutzt werden. Vorzugsweise wird aber mit Palladium gearbeitet, da Palladium eine starke katalytische Wirkung besitzt, durch die die Abscheidungsgeschwindigkeit bei der chemischen Metallisierung erhöht wird. Bei reduktiv arbeitenden chemischen Metal-

- 10 -

lisierungsbädern ist ein Katalysator wie Palladium vorteilhaft. Bei autokatalytisch arbeitenden Metallisierungsbädern können alle Edelmetalle verwendet werden. Man benutzt zweckmäßigerweise Edelmetallsalzlösungen, die mit einer Konzentration von ca-Gramm pro Liter Wasser angesetzt sind.

Als abzuscheidende Metalle werden bevorzugt Kupfer, Nickel, Gold und Silber verwendet.

Um eine ausreichende Schichtstärke der Metallbelegung zu erreichen, wird man bei der chemischen Metallabscheidung mit autokatalytischen Bädern arbeiten oder ein reduktiv arbeitendes Bad mit einer galvanisch arbeitenden Metallisierung kombinieren. Bei der galvanischen Nachverstärkung der Schicht ist eine Flächenbekeimung erforderlich, um die Stromführung zu gewährleisten.

Gegenüber der Vakuumverdampfung von Metallen auf Kunststoffoberflächen hat das oben erläuterte Verfahren den Vorteil, daß es mit einem wesentlich kleineren apparativen Aufwand durchführbar ist.

030018/0471

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.